

УДК 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ КАССЕТЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ГОРНЫХ ПОРОД

*Д.В.Киселева, Ю.П.Любимцева, Н.П.Горбунова, И.И.Неустроева, А.А.Пупышев**

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7
shchapova@igg.uran.ru*

**Уральский государственный технический университет-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19*

Поступила в редакцию 15 апреля 2004 г.

Изучены возможности применения фотоэлектронной кассеты производства ООО «МОРС» вместо фотографической регистрации при анализе горных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектров. Исследования проведены для двух методик анализа: прямое одновременное определение 14 элементов (Be, Ce, Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Ti, V, Y, Yb и Zr) в горных породах и определение Au, Ir, Pd, Pt и Rh в золотых концентратах горных пород. Показано, что метрологические показатели методик анализа с фотоэлектронной регистрацией спектров не уступают показателям вариантов методик с фотографической регистрацией, а в ряде случаев и превосходят их. Использование фотоэлектронной кассеты позволяет увеличить производительность анализа в 6-11 раз для различных методик анализа.

Киселева Дарья Владимировна – студентка-дипломница физико-технического факультета Уральского государственного технического университета, в настоящее время – инженер лаборатории физико-химических методов исследования института геологии и геохимии (ФХМИ ИГГ) УрО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор 4 научных публикаций.

Горбунова Надежда Петровна – старший научный сотрудник лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный и рентгено-флуоресцентный анализ.

Автор 22 научных публикаций.

Неустроева Ирина Игоревна – старший научный сотрудник лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН.

Область научных интересов: химико-спектральные методы определения золота и металлов платиновой группы.

Автор 52 научных публикаций.

Любимцева Юлия Петровна – научный сотрудник лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН.

Область научных интересов: спектральные методы анализа.

Автор 7 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры “Физико-химические методы анализа” Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов – методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 280 печатных работ.

Традиционно в лабораториях нашей страны атомно-эмиссионный спектральный анализ горных пород и минералов выполняют с дуговым возбуждением спектра при испарении пробы из

кратера графитового электрода с последующей фотографической регистрацией спектров. Гораздо реже для этих целей используют многоканальные спектрометры с фотоэлектрической регист-

рацией интенсивности спектральных линий с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Это связано со слабой оснащенностью лабораторий подобными приборами и, самое главное, ограниченным числом каналов в данных спектрометрах, что не позволяет решать многие практические задачи в столь сложных объектах анализа.

Простота подготовки проб для дугового возбуждения спектров и достигаемые метрологические характеристики анализа горных пород с использованием достаточно старой, но надежной аппаратуры фотографического атомно-эмиссионного спектрального анализа, имеющейся во многих лабораториях геологического профиля, вполне устраивают аналитиков и в настоящее время. Но сам способ фотографической регистрации спектров, обладающий многими достоинствами, требует весьма значительного расхода материалов, времени на проведение анализа и больших затрат ручного труда.

Целью настоящих исследований являлась отработка методик атомно-эмиссионного определения большой группы элементов в горных породах с использованием автоматической системы фотоэлектронной регистрации спектров на основе фотоэлектронной кассеты ФЭК-9/БМЗ, разработанной и изготовленной ООО «МОРС» (г. Троицк, Московской области). Фотоэлектронная кассета (ФЭК), состоящая из нескольких линеек приборов с зарядовой связью (ПЗС), выполнена в виде компактной приставки к спектрографам, устанавливаемой на место обычной фотографической кассеты [1]. В совокупности с компьютером и соответствующим программным обеспечением ФЭК дает возможность проводить быстрый качественный и количественный анализ, позволяя реализовать огромный выбор аналитических линий и линий сравнения, различные варианты измерения их интенсивности, разные способы градуировки.

При постановке работы было принято условие, что исследования должны быть проведены на методиках, используемых в лаборатории и хорошо зарекомендовавших себя в варианте фотографической регистрации. При этом должны быть сохранены без изменения основные параметры возбуждения спектров. Поэтому в число конкретных задач исследований входило:

- выбор аналитических линий и линий сравнения;
- выбор способа регистрации интенсивности спектральных линий и учета фона в окрестности линий;
- выбор способа градуировки;

- определение рабочих характеристик (метрологических, информационных, экономических) новой методики анализа и сопоставление их с подобными характеристиками в варианте фотографической регистрации спектров.

Работа проводилась в лаборатории физико-химических методов исследований минерального вещества института геологии и геохимии УрО РАН.

Экспериментальная часть

Фотоэлектронная регистрация атомно-эмиссионных спектров была применена в случае реализации двух методик анализа горных пород и минералов с возбуждением спектров в дуге постоянного тока и испарением пробы из канала графитового электрода. Данные методики длительное время использовались в лаборатории в варианте фотографической регистрации:

- прямое атомно-эмиссионное определение тугоплавких (редких и рассеянных) элементов (Be, Ce, Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Ti, V, Y, Yb и Zr) [2];
- определение золота и платиноидов (Ir, Pd, Pt и Rh) в зольном концентрате (после химического обогащения) [3].

Фотоэлектронная кассета установлена на спектрограф ДФС-13 (решетка 1200 штрихов/мм). Кассета выполнена из 9 линеек ПЗС, собранных без мертвых зон. Испарение проб и возбуждение спектров производили с помощью модернизированного генератора ДГ-2, имеющего режим дуги постоянного тока. Исследования проведены с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) состава горных пород (граниты, гранодиориты, габбро, трапп) и стандартных образцов предприятия (СОП). При реализации методик анализа с фотоэлектронной регистрацией были сохранены основные условия возбуждения спектров [2, 3], кроме времени экспозиции. По результатам изучения кривых выгорания с использованием фотоэлектронной кассеты было выбрано время экспозиции 4,5 мин, вместо 3,5 мин, используемых ранее.

При фотографической регистрации спектров в методике определения тугоплавких элементов использовали спектральный диапазон 270-340 нм. С применением ФЭК, охватывающей в данной конструкции только 50 нм спектра, рабочий спектральный диапазон был сокращен. Поэтому не все аналитические линии удалось перенести в программу для фотоэлектронной регистрации. Однако набора линий в диапазоне 290-340 нм хватило для реализации всех возможностей методики анализа.

При фотографической регистрации спектров в методике определения золота и платиноидов ранее использовали спектральный диапазон 290-340 нм, что совпадает с возможностями применяемой конструкции ФЭК. Поэтому практически все линии, используемые при фотографической регистрации спектров, были перенесены в аналитическую программу для фотоэлектронной регистрации, а также добавлены некоторые другие линии.

Измерение интенсивности спектральных линий производили предусмотренным программным обеспечением ФЭК способом: из интегральной интенсивности линии, найденной по 5-7 элементам ПЗС (каналы, пиксели) в окрестности максимума, вычитали интенсивность фонового сигнала. Вблизи каждой используемой спектральной линии для измерения фонового сигнала были предварительно выбраны элементы ПЗС, соответствующие регистрации определенных длин волн и внесенные далее в методику анализа.

В качестве аналитического сигнала использовали относительную интенсивность линии определяемого элемента к линии элемента сравнения. Так же, как и при фотографической регистрации спектров, в методике определения тугоплавких элементов в качестве элемента внутреннего стандарта использовали палладий, в методике определения золота и платиноидов – кобальт. Логарифмическая форма калибровочной зависимости выбрана в качестве оптимальной.

Оценку метрологических характеристик методик анализа при фотографической и фотоэлектронной регистрации спектров проводили в соответствии с правилами, установленными для геологических служб нашей страны.

Воспроизводимость определения элементов в горных породах при фотоэлектронной регистрации спектров находили для каждого элемента в заданном интервале содержаний не менее чем по 10 результатам, полученным в течение трех месяцев. Воспроизводимость определения элементов при фотографической регистрации спектров оценивали, согласно ОСТ 41-08-212-82 [4] и ОСТ 41-08-205-81 [5], по результатам двух парных определений производственных проб, выполненных в разное время (архивные данные). На рис. 1 сопоставлены относительные стандартные отклонения (ОСО) S_r результатов определения элементов, полученные при анализе ГСО двумя способами регистрации спектров, и приведен уровень допустимых значений ОСО по III категории точности согласно ОСТ 41-08-212-82 [4]. При переходе на фотоэлектронную регистрацию отме-

чено некоторое уменьшение ОСО определения тугоплавких элементов в интервале содержаний 1-10 г/т (в среднем на 0.05-0.1), платины и палладия в интервале 0.05-1.9 г/т. По остальным определяемым элементам достигнута одинаковая воспроизводимость результатов анализа.

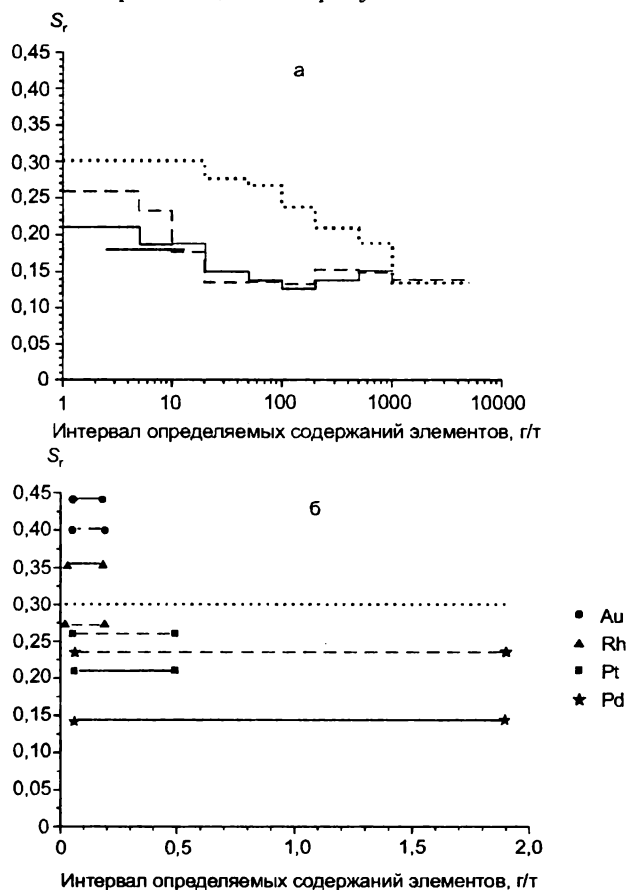


Рис. 1. Сопоставление относительных среднеквадратических отклонений S_r результатов определения тугоплавких элементов (усредненных по всем определяемым элементам) (а), золота и платиноидов (б) для различных интервалов содержаний этих элементов в государственных стандартных образцах горных пород. Способ регистрации спектров: фотографический (—) и фотоэлектронный (---); (.....) — уровень допустимых относительных среднеквадратических результатов анализа для III категории точности по ОСТ 41-08-212-82

Для оценки пределов обнаружения элементов (трехсигмовый критерий), сопоставленных для двух способов регистрации спектров на рис. 2, использованы холостые пробы, а также близкие к ним по химическому составу ГСО и стандартные образцы предприятия (СОП). Установлено снижение пределов обнаружения в 2-2,6 раза при фотоэлектронной регистрации для Yb, Sc, Pt, Pd и Rh, в 1,2-1,7 раза — для Ti, Cr, V, Co, Y, Ce, Zr, Nb, Au; по остальным определяемым элементам пределы обнаружения остались на прежнем уровне.

Достигнутое улучшение метрологических показателей методик анализа в случае фотоэлект-

ронной регистрации обусловлено более высокой чувствительностью и лучшей воспроизводимостью регистрации ПЭС.

Использование автоматической системы фотоэлектронной регистрации приводит к повышению экспрессности и производительности методик определения тугоплавких элементов в 11 раз, золота и платиноидов – в 6,5 раз.

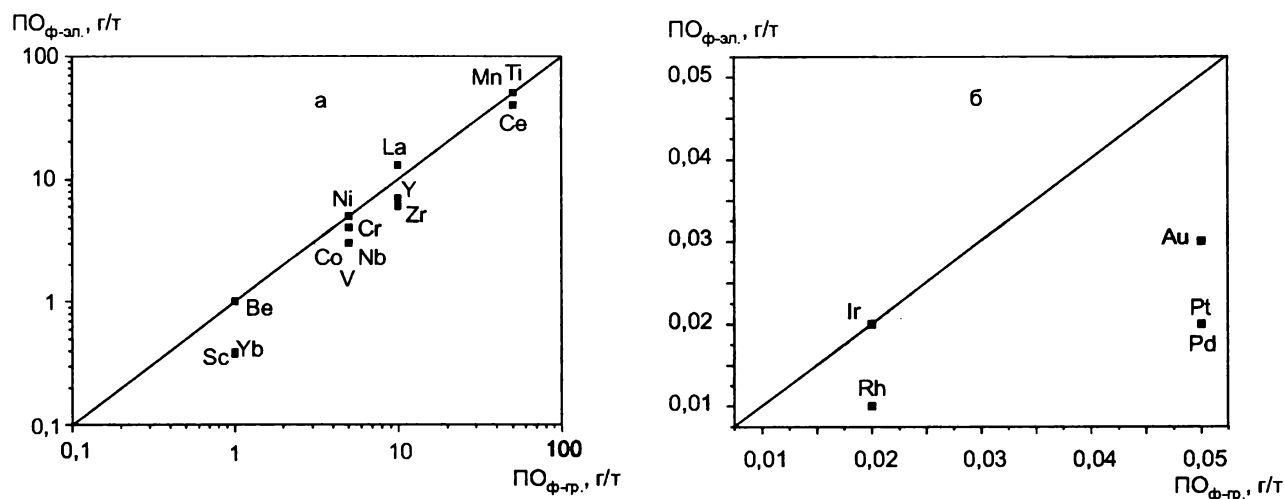


Рис. 2. Сопоставление пределов обнаружения $PO_{ф-эл.}$ тугоплавких элементов (а), золота и платиноидов (б) в горных породах с фотоэлектронной $PO_{ф-эл.}$ и фотографической $PO_{ф-гр.}$ регистрацией спектров

Авторы выражают признательность директору фирмы «МОРС», кандидату технических наук Силькису Э.Г. и заведующей лабораторией ФХМИ, член-корреспонденту РАН Вотякову С.Л. за помощь в работе и полезное обсуждение материалов, представленных в статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 04-05-64346, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Л.И. Применение фотоэлектронных каскадов (ФЭК) для анализа свинца/ Л.И.Григорьев, Э.Г. Силькис // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №3. С. 295-297.
2. Методика «Одновременное спектрографическое определение 14 микроэлементов в горных породах». ИГГ УрО РАН. Свердловск, 1976. 13 с.
3. Методика выполнения измерений «Химико-спектральный метод определения платины, палладия, родия, иридия и золота в силикатных породах и минералах, в окисленных, сульфидных и хромитовых рудах». УрО РАН, Центр сертификации и метрологии «Сертимет». Екатеринбург, 2002. 24 с.
4. Отраслевой стандарт ОСТ 41-08-212-82. Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов. М.: ВИМС, 1982. 15 с.
5. Отраслевой стандарт ОСТ 41-08-205-81. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. М.: ВИМС, 1982. 77 с.

* * * * *

APPLICATION OF CCD REGISTRATION OF ATOMIC-EMISSION SPECTRA OF ROCKS

D.V.Kiseleva, Yu.P.Lyubimceva, N.P.Gorbunova, I.I.Neustroeva, A.A.Pupyshev

Photoelectronic cassette with linear CCD made by the «MORS Ltd» has been applied for registration of atomic-emission spectra of refractory (Be, Ce, Co, Cr, La, Mn, Nb, Ni, Sc, Ti, V, Y, Yb and Zr) elements and gold and platinum group elements in rocks.